Beiträge zur Kenntniss

des

Tritolylarsins und Tritolylphosphins.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Carl Hosseus

aus Stromberg i. P.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Einleitung.

Im Jahre 1873 erhielten Merz und Weith durch Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium oder mit Diphenylaminkalium das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$.[1] Es war dies die erste tertiäre Verbindung der aromatischen Reihe mit den Elementen der Stickstoffgruppe, in welchen, von den Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente ausgehend, die drei Wasserstoffatome durch Phenylgruppen ersetzt sind.

Fünf Jahre später stellte Panebianco aus Benzylchlorid und Ammoniak Tribenzylamin $(C_6H_4.CH_3)_3N$ dar[2].

Die aromatischen tertiären Verbindungen der übrigen Elemente der Stickstoffgruppe erhielt zuerst A. Michaelis und unterwarf dieselben, im Verein mit seinen Schülern, einer eingehenden Untersuchung.

Im Jahre 1882 stellten A. Michaelis und Gleichmann durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ dar[3].

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 1514.

[2] Jahresber. f. Ch. 1878, 476.

[3] Deutsch. chem. Ges. Ber. 15, 802.

$$C_6H_5.PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na =$$
$$P(C_6H_5)_3 + 2NaCl + 2NaBr.$$

Ein Triphenylarsin wurde zuerst von Michaelis und La Coste durch Erhitzen des Monophenylarsenoxydes auf 180—200° erhalten.

$$3C_6H_5.AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Etwas später wandten A. Michaelis und Reese zur Herstellung des Triphenylphosphins eine Synthese an, welche eine sehr gute Ausbeute lieferte und von allgemeiner Anwendbarkeit ist. Dieselbe besteht darin, dass bei Einwirkung von Phosphorchlorür (1 Mol.) auf Monobrombenzol (3 Mol.) bei Gegenwart der genügenden Menge Natrium eine Reaction in der Weise stattfindet, dass sich die drei Benzolreste an Phosphor binden, während das Chlor des Phosphorchlorürs und das Brom des Brombenzols mit dem angewandten Natrium, Chlor und Bromnatrium bilden[1].

$$PCl_3 + 3C_6H_5.Br + 6Na = P(C_6H_5)_3 + NaCl + 3NaBr.$$

Nach dieser Synthese erhält man auf analoge Weise nicht nur die weiteren Homologen des Triphenylphosphins, sondern auch die entsprechenden Arsine und Stibine, indem man statt Phosphortrichlorid das Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid anwendet.

So stellten Michaelis und Ohm das Tritolylphosphin, Michaelis und Reese das Triphenylarsin und Triphenylstibin dar.

Die Analogie der Verbindungen, welche die verschiedenen Elemente der Stickstoffgruppe mit Wasserstoff, den Halogenen, Sauerstoff u. s. w. bilden, erstreckt sich auch auf die organischen, speciell auf die oben erwähnten tertiären aromatischen Verbindungen. Dem Triphenylamin entspricht das Triphenylarsin und Triphenylstibin.

Bei allen diesen Verbindungen tritt das Element der Stickstoffgruppe als dreiwerthiges auf. Der Thatsache,

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 15, 1610.

dass diese Elemente auch in den fünfwerthigen Zustand übergehen können, verdanken wir eine Menge von weiteren Verbindungen.

Es ist bemerkenswerth, dass die tertiären aromatischen Stickstoffverbindungen mit nur aromatischen Radicalen eine gewisse Indifferenz zeigen; so bildet das Triphenylamin keine Salze, und das Tribenzylamin, das sich mit Säuren vereinigt, kein Additionsproduct mit Benzylchlorid[1].

Das Triphenylphosphin geht beim Behandeln mit Chlorwasser durch Aufnahme zweier Hydroxylgruppen in das Hydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ über; wird dieses auf 200° erhitzt, so spaltet sich ein Molekül Wasser ab, und es entsteht das Oxyd $(C_6H_5)_3PO$. Es verbindet sich mit $HgCl_2$ zu einer Doppelverbindung $(C_6H_5)P.HgCl_2$ und addirt direct Halogene und Schwefel. (Michaelis, Gleichmann[2].)

Durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester entsteht ein Additionsproduct

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2COO.C_2H_5,\end{matrix}$$

welches, mit Natronlauge oder concentrirter Sodalösung behandelt, das Triphenylphosphorbetain liefert. (Michaelis, v. Gimborn.)

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2.COO.C_2H_5\end{matrix}+NaOH=$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\\O\text{—}\end{matrix}+C_2H_5OH+NaCl.$$

Auf gleiche Weise werden CH_3J und C_2H_5J addirt.

Durch Nitriren des Triphenylphosphinhydroxyds entsteht das Oxyd der Nitroverbindung. Michaelis und Soden[3] erhielten durch Reduction derselben mit Zinn und Salzsäure das Oxyd der Amidoverbindung.

$$(C_6H_4.NH_2)_3P=O.$$

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 1886, 1030.

[2] Deutsch. chem. Ges. Ber. 15, 803.

[3] Ann. d. Chem. 229, 327.

Beim Behandlen dieser Verbindung mit Bromwasser wurden je zwei weitere Wasserstoffatome der Phenylgruppe durch Br ersetzt.

$$(C_6H_2.Br_2.NH_2)_3P.O.$$

Durch Lösen des Amides in Essigsäureanhydrid entstand eine Triacetylverbindung

$$(C_6H_4NH.C_2H_3O)_3PO + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Amid wurde das Tribenzoylderivat

$$[(C_6H_4)NH.C_7H_5O]_3PO + H_2O$$

erhalten.

Die den Phenylverbindungen analogen Tolylverbindungen stellte Ohm dar.

Derselbe erhielt ein Oxyd, Sulfid, Selenid, die Verbindungen mit Jodalkylen, das Oxyd der Nitroverbindung, das Oxyd der Amidoverbindung und die Tribenzophosphinsäure.

$$(COOHC_6H_4)_3PO.$$

Letztere wurde durch Oxydation des Phosphins mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten.

Ich habe in der vorliegenden Abhandlung die Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Tritolylphosphin, sowie das aus dem Additionsproduct erhaltene Tritolylphosphinbetain beschrieben.

Von dem Triphenylarsin sind Verbindungen, in denen das Arsen fünfwerthig erscheint, ebenfalls bekannt.

Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Arsins in Chloroform entsteht das Dichlorid $(C_6H_5)_3.AsCl_2$, welches beim Kochen mit verdünntem Ammoniak das Hydroxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ liefert. (Michaelis, La Coste.)

Ebenso addirt es Schwefel, indem das Sulfid

$$(C_6H_5)_3As.S$$

gebildet wird.

Mit Quecksilberchlorid entsteht die Doppelverbindung

$$(C_6H_5)_3As.HgCl_2.$$

Durch Nitriren entsteht das Oxyd der Nitroverbindung

$$(C_6H_4.NO_2)_3AsO,$$

aus welcher durch Reduction mit Sn und HCl das Amid

$$(C_6H_4.NH_2)_3As$$

erhalten wurde. Michaelis und Philips[1] stellten durch Behandlung des Amids mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $(C_6H_4.NH[C_2H_3O])_3As$ her.

Michaelis und v. Gimborn erhielten die Additionsproducte des Triphenylarsins mit Jodmethyl und Jodäthyl.

Bei den Arsinen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine Addition mit Monochloressigsäureäthylester zu erhalten.

Das Tritolylarsin erhielten zuerst Michaelis und La Coste[2] beim Erhitzen von Tolylarsenoxyd. La Coste stellte daraus das Dichlorid dar durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Arsins in Cloroform. Derselbe erhielt ferner Tribenzarsinsäure

$$(COOH.C_6H_4)_3As(OH)_2$$

bei der Oxydation des Arsins mit alkalischer Chamäleonlösung. Durch Behandeln derselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entstand die Tribenzarsenige-Säure.

$$(COOH.C_6H_4)_3As.$$

In meiner Abhandlung habe ich eine Reihe von Derivaten des Tritolylarsins beschrieben, welch' letzteres ich, nach der Synthese von A. Michaelis durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Arsentrichlorid und Brombenzol, als farblos krystallisirten Körper in grosser Ausbeute erhielt.

Triphenylstibin verbindet sich direct mit den Halogenen, aber nicht mit Schwefel. Aus dem Bromid entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge das Hydroxyd. (Michaelis, Reese[3].)

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 19, 1035.

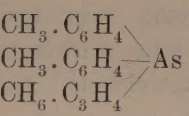
[2] Ann. d. Chem. 201, 252.

[3] Ann. d. Chem. 242, 176.

Von der Tolylverbindung existiren die drei Isomeren o-, m- und p-Tritolylstibin. Sie wurden von Michaelis und Genzken nach der oben angegebenen Synthese aus o-, m- oder p-Bromtoluol mit Antimontribromid und Natrium hergestellt. Dieselben erhielten von den drei Tolylverbindungen auf analoge Weise wie bei der Phenylverbindung die Additionen mit Halogenen und Sauerstoff. Eine Verbindung mit Schwefel liess sich nur beim m-Tritolylstibin erhalten.

Experimenteller Theil.

Darstellung von p-Tritolylarsin.



Zur Darstellung des Tritolylarsins wandte ich auf Anrathen von Herrn Professor A. Michaelis die analoge Synthese an, vermittelst welcher das Triphenylarsin erhalten worden war.

100 g reines krystallisirtes p-Bromtoluol, 64 g Arsentrichlorid, mit der vierfachen Volumenmenge Aether verdünnt, und 30 g Natrium, liess ich in der Kälte auf einander einwirken.

Schon in der ersten Minute bemerkte man eine Reaction, indem das Natrium eine braune Färbung annahm. Damit die Einwirkung nicht zu stürmisch verlief, kühlte ich beständig mit Eis. Nach ungefähr 36 Stunden war das Natrium zerfallen, es hatte sich Chlornatrium und Bromnatrium abgeschieden, dabei war aber die ätherische Lösung vollständig klar und farblos geblieben. Ich liess das Gemisch noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um sicher zu sein, dass die Reaction

vollständig beendigt sei, filtrirte die Lösung ab und wusch den Rückstand mit wasserfreiem Aether aus. In dem Filtrat schied sich schon beim Abdestilliren des Aethers das Tritolylarsin in weissen Kryställchen ab. Dasselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so vollständig rein erhalten.

Von 100 g Bromtoluol erhielt ich auf diese Weise 80 g Tritolylarsin.

Zu bemerken ist, dass das zur Synthese angewandte Bromtoluol aus Alkohol umkrystallisirt und vollständig trocken sein muss, da die Ausbeute, sowie die Reinheit des Arsins wesentlich dadurch beeinflusst wird.

Das Trilolylarsin schmilzt unzersetzt bei 146°, ist also identisch mit dem von La Coste aus p-Tritolylarsenoxyd erhaltenen Tritolylarsin. Es löst sich ziemlich leicht in Aether und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Alkohol, aus welchem es sich in grossen weissen Krystallen abscheidet.

Analyse.

0,2338 g angewandte Substanz ergaben 0,6196 g CO_2 und 0,1291 H_2O.

Berechnet: 72,41 % C
„ 6,04 % H
Gefunden: 72,24 % C
„ 6,13 % H.

Der Verlauf der Reaction kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$3\ C_7H_7.Br + As\ Cl_3 + 3\ Na_2 =$$
$$(C_7H_7)_3As + 3\ Na\,Br + 3\ Na\,Cl.$$

Da zur Darstellung p-Bromtoluol angewandt wurde und bei der Synthese Brom gegen Arsen ausgetauscht wird, so unterliegt es keinem Zweifel, dass das Arsen die Parastellung zur Methylgruppe einnimmt.

Tritolylarsinhydroxylchlorid.

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}Cl\\OH.\end{matrix}$$

Nach Angaben von La Coste entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tritolylarsin in Chloroform das Dichlorid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann, bei 214° schmilzt. Derselbe bemerkt jedoch, dass die Addition sehr träge stattfindet, indem er meist Producte von geringerem Chlorgehalt erhielt.

Ich verfuhr genau nach diesen Angaben und erhielt einen Körper, welcher sich bei näherer Untersuchung als das Oxychlorid ergab.

Durch eine Lösung von Tritolylarsin in Chloroform leitete ich Chlor. Es trat direct eine Reaction ein, indem sich die Lösung stark erwärmte. Ich liess so lange Chlor einwirken, bis die Flüssigkeit erkaltet war, und verdampfte dann das Chloroform auf dem Wasserbade.

Es hinterblieb ein grünlich gelber, syrupartiger Körper, welcher beim Abkühlen und durch Reiben mit dem Glasstabe zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte, die aus heissem Alkohol oder heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 175°. Die Zusammensetzung ergab sich der Formel $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ entsprechend.

Analyse: 0,3512 g angewandte Substanz ergaben beim Glühen mit Kalk 0,1275 Ag Cl.

Gefunden: 8,88 % Cl.
Berechnet: 8,86 % Cl.

Eine andere Analyse, bei welcher der Körper nach der Methode von Carius mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im eingeschlossenen Rohr erhitzt wurde, ergab:

0,4270 g lieferten 0,1516 Ag Cl entsprechend 8,76 % Cl.

Tritolylarsindibromid.

$$(C_7H_7)_3As<\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$$

Analog dem Hydroxylchlorid suchte ich das Bromid darzustellen, indem ich zu der Lösung des Tritolylarsins in Chloroform wenig mehr als die berechnete Menge Brom zusetzte. Auch hier trat direct eine Reaction ein, indem sich die Mischung stark erwärmte. Nach dem Erkalten gab ich die Lösung in eine Krystallisirschale, worin sich nach kurzer Zeit gelbgefärbte Krystalle abschieden. Eine Analyse zeigte jedoch, dass weder das Dibromid, noch das Oxybromid entstanden war, sondern ein Körper von weit geringerem Bromgehalt. Das Bromid hatte sich jedenfalls während des Verdunstens des Chloroforms an der Luft zersetzt. Ich liess daher statt dessen das Chloroform im Exsicator von Paraffin aufnehmen und erhielt einen gelblichrothen krystallinischen Körper, welcher sich als das Dibromid ergab.

Aus Alkohol krystallisirt dasselbe unverändert in schönen Krystallblättchen aus, welche bei 150° schmelzen.

Analyse: 0,4421 g angewandte Substanz ergaben 0,3247 g Ag Br.

Gefunden: 31,25 % Br.
Berechnet: 31,49 % Br.

Verhalten gegen Alkalien.

Das Hydroxylchlorid, Dibromid und Jodid, welch' letzteres ich, analog den beiden ersteren, jedoch nur als harzigen Körper erhielt, gehen bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in ein harziges Oxyd über.

Tritolylarsinsulfid.

$$(C_7H_7)_3As=S.$$

Die Verbindung des Tritolylarsins mit Schwefel erhielt ich durch directe Einwirkung von Schwefel auf Tritolylarsin.

Zu einer Lösung der letztgenannten Verbindung in Schwefelkohlenstoff setzte ich die berechnete Menge feinpulverisirten Schwefels und liess das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zwei Stunden auf einander einwirken. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystalle ab, welche, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, sich als das Sulfid ergaben.

Der Körper schmilzt, ohne sich zu zersetzen, bei 136°.

Analyse: 0,3117 g angewandte Substanz ergaben 0,2003 g $BaSO_4$.

Gefunden: 8,80 % S.
Berechnet: 8,42 % S.

Tritolylarsinquecksilberchlorid.

$(C_7H_7)_3As.HgCl_2$.

Die Quecksilberdoppelverbindung des Tritolylarsins entsteht durch Einwirkung von Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung auf eine Lösung von Tritolylarsin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Sie scheidet sich beim Zusammengiessen der beiden Lösungen als weisser, krystallinischer Körper ab, welcher durch Waschen mit Alkohol von dem überschüssigen Quecksilberchlorid befreit werden kann.

Die Doppelverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, und Aether, sehr schwer löslich in heissem Eisessig.

Sie schmilzt bei 246°.

Analyse: 0,6559 g angewandte Substanz ergaben 0,3072 g Ag Cl.

Gefunden: 11,46 % Cl.
Berechnet: 11,3 % Cl.

Tritolylmethylarsoniumjodid.

$(C_7H_7)_3As<^{J}_{CH_3}$.

Behandelt man Tritolylarsin länge Zeit mit überschüssigem Jodmethyl in der Siedehitze am Rückflusskühler

so findet eine Reaction in der Weise statt, dass sich das Methyljodid spaltet und die beiden Componenten Jod und der Methylrest sich an das Arsen binden, indem letzteres, wie bei den oben angegebenen Verbindungen, aus dem dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand übergeht.

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Tritolylmethylarsoniumjodid in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen aus, welche mit Aether ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt werden können.

Der Schmelzpunkt liegt bei 179°.

Analyse: 0,4291 g angewandte Substanz ergaben 0,1170 g Ag J.

Gefunden: 26,03 % J,
Berechnet: 25,92 % J.

Tritolyläthylarsoniumjodid.

$$(C_7H_7)_3\,As\!<\!\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Analog der Methylverbindung versuchte ich die Aethylverbindung darzustellen, indem ich Tritolylarsin mit Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler auf der Siedetemperatur erhielt.

Beim Erkalten der Lösung schied sich das Tritolyläthylarsoniumjodid in weissen Kryställchen ab.

Es ist jedoch zu bemerken, dass sich Aethyljodid schwerer zu dem Arsin addirt, als Methyljodid, indem sich ausser der Aethylverbindung noch unverändertes Tritolylarsin aus der Lösung abschied, welches durch Waschen mit heissem Aether entfernt werden musste.

Tritolyläthylarsoniumjodid krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nädelchen, welche bei 158° schmelzen, wobei sich Jod abspaltet.

Analyse: 0,3051 g angewandte Substanz ergaben 0,1427 g Ag J.

Gefunden: 25,28 % J.
Berechnet: 25,20 % J.

Tritolylmethylarsoniumhydroxyd.

$$(C_7H_7)_3\,As{<}^{OH}_{CH_3}.$$

Aus dem Trytolylmethylarsoniumjodid erhielt ich durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd und Wasser das Hydroxyd. Dasselbe blieb nach vollständiger Entfernung des Silberoxyds und Eindampfen der Lösung als grünlich gelbes, stark basisch reagirendes Oel zurück, welches nicht fest wurde.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_7H_7)_3\,As{<}^{J}_{CH_3} + Ag\,OH =$$

$$(C_7H_7)_3\,As{<}^{OH}_{CH_3} + Ag\,J.$$

Tritolylmethylarsoniumchlorid.

$$(C_7H_7)_3\,As{<}^{Cl}_{CH_3}.$$

Das Hydroxyd geht beim Behandeln mit Salzsäure in das Chlorid über.

Beim Zusetzen von Salzsäure fand ein Aufbrausen statt, indem das Oxyd Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatte und in das Carbonat übergegangen war.

Das Chlorid krystallisirt in grossen durchsichtigen Krystallen, welche bei 87° schmelzen.

Analyse: 0.2517 g der trocknen Substanz ergaben 0,0889 g Ag Cl.

Gefunden: 8,65 % Cl.
Berechnet: 8,69 % Cl.

Platindoppelsalz.

$$\left[(C_7H_7)_3\,As{<}^{Cl}_{CH_3}\right]_2 Pt\,Cl_4.$$

Beim Eintropfen von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorids fällt das Platindoppelsalz aus. Dasselbe

bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine rothbraune, stark lichtbrechende Krystalle.

Analyse: 0,2309 g angewandte Substanz ergaben 0,0397 g Pt.

Gefunden: 17,19 % Pt.
Berechnet: 17,4 % Pt.

Trinitrotritolylarsinoxyd.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . C_6H_3 . NO_2 \\ CH_3 . C_6H_3 . NO_2 \\ CH_3 . C_6H_3 . NO_2 \end{matrix}\right\} As = O.$$

Durch Nitriren von Tritolylarsin mit einem Gemisch von einem Volumen concentrirter Salpetersäure und zwei Volumen concentrirter Schwefelsäure erhält man das Oxyd der Nitroverbindung. Ich wandte 10 g Tritolylarsin an, von welchen ich je 2 g in 12 ccm des kalten Säuregemisches nach und nach bei beständigem Schütteln eintrug.

Das Arsin löste sich unter sehr starker Wärmeentwickelung auf, und es entstand eine dicke, gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, welche ich nach dem Erkalten in viel eiskaltes Wasser, am besten in Schnee, goss. Hierbei schied sich das Nitroproduct als schwach gelb gefärbter, voluminöser Körper aus, welcher, vollständig ausgewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich von 10 g Tritolylarsin 10 bis 11 g Nitroproduct.

Es ist zu rathen, bei der Darstellung die oben angegebene Vorschrift genau zu befolgen, da dieselbe das Resultat vieler Versuche ist, welche unter andern Versuchsbedingungen meistenstheils harzige Körper ergaben.

Das Trinitrotritolylarsinoxyd ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heisem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in grossen gelben, stark lichtbrechenden Krystallen, an-

scheinend dem monoklinen Krystallsystem angehörend. Der Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Analyse: 0,2805 g angewandte Substanz ergaben 0,5174 CO_2 und 0,0983 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
50,31 % C.	50,50 % C.
3,88 % H.	3,61 % H.

Stickstoffbestimmung: 0,2175 g angewandte Substanz lieferten 16,5 ccm N bei 21° und 761 mm.

Gefunden: 8,64 % N.
Berechnet: 8,45 % N.

Triamidotritolylarsin.

$$\left.\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.NH_2 \\ CH_3.C_6H_3.NH_2 \\ CH_3.C_6H_3.NH_2 \end{matrix}\right\} As.$$

Das Amid wurde durch Reduction der Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten.

In 5 g der in Alkohol gelösten Nitroverbindung wurden 20 g Zinn eingetragen und unter beständigem Schütteln tropfenweis concentrirte Salzsäure zugegeben. Es entstand im Anfang ein dicker weisser Niederschlag, welcher jedoch allmälig wieder in Lösung ging. Die Reduction wurde so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr hervorbrachten, also kein unverändertes Nitroproduct mehr vorhanden war.

Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung wurde das Amid mit concentrirter Ammoniaklösung ausgefällt, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Eine Reaction ergab, dass das Amid noch stark mit Zinn verunreinigt war. Um letzteres vollständig zu entfernen, löste ich in verdünnter Salzsäure und leitete Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zinn gefällt war. Aus dem Filtrat wurde das Amid mit concentrirtem

Ammoniakwasser abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet. Es ergab sich als eine weisse voluminöse Masse, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich, aus welchem die Verbindung allmälig als weisser Körper auskrystallisirte.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 193 und 194°.

Ich erhielt auf diese Weise von fünf Gramm der Nitroverbindung ein halbes Gramm Amid.

Stickstoffbestimmung.

0,4245 g angewandte Substanz ergaben 39 ccm feuchten N bei 23° und 769 mm Druck.

Gefunden: 10,58 % N.

Berechnet: 10,68 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1756 g angewandte Substanz ergaben 0,4099 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
63,68 % C.	64,12 % C.
6,31 % H.	6,10 % H.

Da die oben angegebene Methode eine schlechte Ausbeute lieferte, so versuchte ich die Reduction mit Zink und Salzsäure.

Zu der alkoholischen Lösung des Nitroproductes wurde etwas mehr als die berechnete Menge Zink und verdünnte Salzsäure zugegeben. Es fand eine Reduction statt, indem nach einiger Zeit eine in Wasser gegossene Probe keine Trübung mehr hervorbrachte. Das Amid wurde aus der stark verdünnten Lösung mit concentrirtem Ammoniakwasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Da es noch mit Zinksalzen verunreinigt war, löste ich das Amid in Chloroform und krystallisirte das aus dem Filtrat erhaltene Product nochmals aus Alkohol um. Ich erhielt auf diese Weise einen schwach braun gefärbten Körper, welcher keinen einheitlichen Schmelzpunkt ergab, da derselbe zwischen 120 und 193 lag. Er bildete jedenfalls ein Gemisch verschiedener Amide, in welchen theils eine, zwei und drei Nitrogruppen reducirt waren. Auch die Analysen

stimmten auf keinen einheitlichen Körper. Eine Behandlung des Gemisches mit Zinn und Salzsäure lieferte das Triamidotritolylarsin, welches zwischen 193 und 194° schmilzt.

Es gelang mir auf keine Weise, die einzelnen zugleich NH_2- und NO_2-Gruppe enthaltende Verbindungen zu isoliren; weder dadurch, dass ich bei der Reduction die berechneten Mengen Zink verwandte, noch durch fractionirte Krystallisation: immer ergab sich ein Gemisch der verschiedenen Reductionsproducte.

Salzsaures Salz.

$(C_7H_6 . NH_2 . HCl)_3 As.$

Das Triamidotritolylarsin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, aus welcher Lösung concentrirte Salzsäure das salzsaure Salz als weissen, krystallinischen Körper abscheidet.

Analyse: 0,2375 g angewandte Substanz ergaben 0,04980 g AgCl.

Gefunden: 20,97 % Cl.
Berechnet: 21,11 % Cl.

Acetylverbindung.

$$As\begin{cases} C_7H_6 . NH-CO\,CH_3 \\ C_7H_6 . NH-CO\,CH_3 \\ C_7H_6 . NH-CO\,CH_3. \end{cases}$$

Dieselbe entsteht durch Auflösen des Amids in Essigsäureanhydrid, wobei starke Wärmeentwickelung stattfindet. Aus der Lösung fällt die Acetylverbindung auf Zusatz von Wasser als weisser Körper aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 228°.

Analyse: 0,1257 g angewandte Substanz ergaben 0,2825 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
61,30 % C.	61,65 % C.
6,31 % H.	5,78 % H.

Stickstoffbestimmung.

0,1873 g angewandte Substanz lieferten 13,0 ccm feuchten N bei 13° und 765 mm Dr., (zur Reduction auf trocknen N 760 mm und 0° mit 1,1897 zu multipliciren).

Gefunden: 8,25 % N.

Berechnet: 8,09 % N.

Oxydation der Nitroverbindung.

Es wurde der Versuch gemacht, das Oxyd der Nitroverbindung weiter zu oxydiren, also die Methylgruppen in Carboxylgruppen überzuführen.

Zunächst behandelte ich das fein zerriebene, in alkalischem Wasser suspendirte Nitroproduct mit Kaliumpermanganat, indem die berechnete Menge von letzterem allmälig zugegeben und das Gemisch auf einer Temperatur von 60° erhalten wurde. Nachdem Grünfärbung eingetreten war, wurde der abgeschiedene Braunstein abfiltrirt und das Filtrat eingedampft.

Es ergab sich jedoch, dass keine weitere Oxydation stattgefunden hatte, indem ein alkoholischer Auszug aus dem abgeschiedenen Braunstein fast die angewandte Menge unveränderten Nitroproductes lieferte und aus dem Filtrat auf Zusatz von Säuren sich kein fester Körper abschied. Hierauf wurde die Oxydation mittelst Chromsäure versucht.

Ich löste den Nitrokörper in Eisessig und liess die berechnete Menge Chromsäure in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur zutropfen. Da jedoch keine Einwirkung stattfand, kochte ich das Gemisch am Rückflusskühler, bis vollständige Grünfärbung eingetreten war, wozu ungefähr 8 Stunden nöthig waren.

Zu dem Filtrat setzte ich verdünnte Kalilauge, doch so, dass die Lösung schwach sauer blieb. Es schied sich ein grüner Niederschlag ab, welcher sich als ein Gemisch von Chromoxyd und einer Nitrosäure erwies. Letztere wurde mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, das Filtrat auf dem Wasserbad eingeengt und die Säure mit Salz-

säure ausgefällt. Sie ergab sich als ein harziger Körper, welcher beim Erhitzen verpuffte, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Choroform, sehr leicht löslich in verdünnter Kalilauge und Ammoniak.

Da ich die Säure durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht rein bekommen konnte, und ausserdem die Ausbeute eine ganz geringe war, so ging ich auf eine nähere Untersuchung des Körpers nicht ein.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Tritolylphosphin.

$$(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Analog der Phenylverbindung wirkt Tritolylphosphin auch leicht auf Monochloressigsäureäthylester ein.

Es wurde von der Tolylverbindung etwas mehr, als die berechnete Menge betrug, mit der berechneten Menge des Esters im Wasserbade längere Zeit mässig erwärmt, so dass zuletzt die Temperatur ungefähr 70° betrug. Nach dem Erkalten schied sich ein fester Körper ab, welcher, mit absolutem Aether behandelt, krystallinisch wurde. Durch vollständiges Auswaschen mit absolutem Aether erhielt ich das reine Additionsproduct.

Dasselbe schmilzt bei 156°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Wasser.

Analyse: 0,2715 g angewandte Substanz ergaben 0,0904 g Ag Cl.

Gefunden: 8,15 % Cl.
Berechnet: 8,21 % Cl.

Tritolylphosphinbetain.

$$(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}CH_2\\\\O\end{matrix}>C=O.$$

Auch bei der Tolylverbindung entsteht durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge oder concentrirter Sodalösung auf das Additionsproduct das Betain.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} + NaOH =$$

$$(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}CH_2 & CO\\ & O\end{matrix} + C_2H_5OH + NaCl.$$

Auf Zusatz der Alkalien zu einer wässrigen Lösung des Additionsproductes fällt ein gelber harziger Körper aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem absoluten Aether umkrystallisirt, das Tritolylbetain in weissen Kryställchen ergiebt.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schmilzt bei 145°.

Analyse: 0,1727 g angewandte Substanz ergaben 0,4817 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
76,07 % C.	76,24 % C.
6,61 % H.	6,35 % H.

Zum Schluss dieser Abhandlung möchte ich noch einige Versuche mittheilen, die ich mit dem Triphenylarsin ausführte und die ergaben, dass sich diese Verbindung auch in eine Sulfosäure überführen lässt, welche allerdings nur in Form ihres Bariumsalzes isolirt werden konnte.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylarsin.

Bariumsalz des Trisulfotriphenylarsinoxyds.

$[(C_6H_4SO_3)_2Ba]_3As_2O_2$.

Die Phenylreste der Arsine behalten, wie man erwarten kann, die chemischen Eigenschaften des Benzols. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich die den Nitroverbindungen entsprechenden Sulfosäuren darstellen liessen, eine Vermuthung, die durch den Versuch in der That bestätigt wurde.

Ich ging hierbei von dem Triphenylarsin aus.

Um die Sulfogruppe in diese Verbindung einzuführen, wurde dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

2 g Triphenylarsin mit 20 g Schwefelsäure, auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten eine braune dickflüssige Lösung, welche anfangs noch unverändertes Arsin enthielt, da eine Probe, in Wasser gegossen, noch einen dicken Niederschlag hervorbrachte.

Bei längerem Erhitzen des Gemisches wurde der Niederschlag beim Eintropfen in Wasser immer geringer, so dass nach Verlauf von zwei Stunden keine Trübung mehr entstand; dagegen brachte concentrirte Kalilauge, zu der wässrigen Lösung gesetzt, einen dicken weissen Niederschlag hervor, welcher sich bei näherer Untersuchung als das Oxyd des Triphenylarsins ergab.

$$(C_6H_5)_3As + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3AsO + H_2O + SO_2.$$

Dies Oxyd wurde mit concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten gekocht, worauf die Flüssigkeit, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, mit Kalihydrat keinen Niederschlag mehr lieferte. Mit dem Oxyd war also eine Veränderung vorgegangen. Hatte sich eine Sulfosäure gebildet, so musste durch Einwirkung von Bariumcarbonat das wahrscheinlich lösliche Bariumsalz derselben entstehen, vermittelst dessen eine Trennung von der Schwefelsäure möglich war und das Vorhandensein der Sulfosäure nachgewiesen werden konnte. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat behandelt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein röthlich gefärbter Körper organischer Natur, welcher Barium, Arsen und Schwefel enthielt, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Wasser war.

Wegen dieser letzteren Eigenschaft war das Bariumsalz trotz mehrfachen Umkrystallisirens noch mit den

geringen Mengen von Chlorbarium verunreinigt, welches das Bariumcarbonat fast immer enthält.

Um dieses vollständig zu entfernen, wurde in die wässrige Lösung so lange feuchtes Silberoxyd eingetragen, bis im Filtrat mit Silbernitrat kein Niederschlag mehr entstand.

Durch Eindampfen des Filtrats hinterblieb das Bariumsalz, welches noch durch etwas Silberoxyd verunreinigt war; daher wurde wiederholt, in wenig Wasser gelöst, das Silberoxyd abfiltrirt und die Lösung eingedampft.

Auf diese Weise erhielt ich das Bariumsalz vollständig rein.

Analyse: 0,7905 g angewandte Substanz ergaben 0,3584 g $BaSO_4$.

Gefunden: 26,66 % Ba.
Berechnet: 26,88 % Ba.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen mit Brom im eingeschlossenen Rohr ausgeführt. Da die Substanz auf zwei Schwefel ein Barium enthält, so musste also gerade die Hälfte der berechneten Menge Schwefel in der Lösung gefunden werden.

0,5570 g angewandte Substanz ergaben 0,2505 g $BaSO_4$.

Gefunden: $6{,}17 \times 2 = 12{,}34$ % S.
Berechnet: . . . . . 12,55 % S.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.